Ueber die

Einwirkung von Phosphortrichlorid

auf

Phenol und Salicylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

William Orren Emery

4ter Unterrichts-Assistent am chem. Institut d. Universität Bonn,

aus Worcester, Mass., U. S. A.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1888.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rath

Professor Dr. A. Kekulé

in innigster Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0057

Einleitung.

Bekanntlich bildet der Phosphor mit organischen Radicalen Verbindungen, die einerseits den der übrigen der Stickstoffgruppe angehörigen Elemente vielfach gleichen, anderseits aber ein eigentümliches Verhalten zeigen, welches wohl auf die grosse Verwandtschaft des Phosphors zu den electronegativen Elementen zurückgeführt werden muss. Nicht nur in ihrem Verhalten, sondern auch in der Zusammensetzung treten bedeutende Unterschiede hervor. Wir kennen Verbindungen des Phosphors mit ein- und mehrwertigen, mit Sauerstoff und Schwefel enthaltenden organischen Radicalen, welche von den Stickstoffverbindungen mannigfaltig abweichen. Dieselben haben schon bald nach ihrer Entdeckung in hohem Grade das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen. Durch die Arbeiten von Hofmann, Cahours, Wurtz, Michaelis, Anschütz und anderen ist die Reihe der dargestellten und untersuchten organischen Phosphorverbindungen eine ziemlich grosse geworden. Die aus den Phosphorchloriden derivirenden Verbindungen stellen eine besondere Körperklasse dar, welche von Michaelis[1]) sehr eingehend studirt worden ist. Diesem gelang es zuerst solche Verbindungen darzustellen, die folgende allgemeine Formeln besitzen:

$$R.PCl_2 \text{ und } R.PCl_4$$

(worin R ein einwertiges Kohlenwasserstoffradical bedeutet).

1) Annalen (1876) **181**, 265. Berichte (1880) **13**, 2174.

z. B. $C_2H_5PCl_2$, $C_6H_5PCl_2$, $C_2H_5PCl_4$, $C_6H_5PCl_4$. Erstere können natürlich als Derivate des Phosphortrichlorids, letztere als Derivate des Phosphorpentachlorids aufgefasst werden.

Bekanntlich absorbirt Phosphortrichlorid mit grosser Energie Chlor und geht dabei in Phosphorpentachlorid über. Führt man nun an Stelle eines Chloratoms Aethyl oder Phenyl ein, so addirt sowohl das Phosaethylchlorid $C_2H_5PCl_2$ wie das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ mit der grössten Leichtigkeit Chlor, indem sie unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in das Phosaethyltetrachlorid $C_2H_5PCl_4$ resp. Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5PCl_4$ übergehen. Der Phosphor ist in den Verbindungen: $C_2H_5PCl_2$, $C_6H_5PCl_2$, unmittelbar mit einem Kohlenstoffatom verbunden und doch scheint er keine wesentliche Veränderung in seiner Anziehungskraft gegen Chlor erlitten zu haben. Betrachten wir jetzt den Fall, wo ein Chloratom des Phosphortrichlorids durch eine Aeth- oder Phenoxylgruppe vertreten ist, so haben wir Körper folgender allgemeiner Zusammensetzung:

$$R.O.PCl_2.$$

Derartige Verbindungen sind uns schon bekannt, z. B. das Chlorid der aethylphosphorigen Säure $C_2H_5OPCl_2$ und das der phenylphosphorigen Säure $C_6H_5OPCl_2$. In diesen Chloriden ist der Phosphor mittelst Sauerstoff indirect mit einem Kohlenstoffatom der Aeth- resp. Phenoxylgruppe verbunden. Es fragte sich nun, ob der Phosphor in solchen Verbindungen, in Bezug auf seine Anziehungsintensität gegen Chlor ein gleiches Verhalten wie bei dem Phosaethylchlorid $C_2H_5PCl_2$ resp. beim Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ zeigen würde oder nicht. Mit anderen Worten, dürfte man, beim Behandeln der Körper $C_2H_5OPCl_2$ und $C_6H_5OPCl_2$ mit Chlor, die Entstehung von Verbindungen erwarten, welche als Derivate des Phosphorpentachlorids, also von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$R.O.PCl_4$$

aufzufassen wären. Das Verhalten des Chlorids $C_2H_5OPCl_2$ gegen Chlor ist zwar noch nicht beobachtet worden, wohl

aber gegen Brom. Nach Menschutkin[1]) wirkt das Brom gemäss der Gleichung:

$$C_2H_5OPCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br.$$

Dementsprechend müsste Chlor oder Brom auf das Chlorid $C_6H_5OPCl_2$ eine ähnliche Spaltung ausüben. Ein vorläufiger Versuch hat jedoch gezeigt, dass die Einwirkung von Chlor resp. Brom auf das Chlorid $C_6H_5OPCl_2$ nicht nach obiger Gleichung, sondern ganz analog der Einwirkung von Chlor auf das Phosaethylchlorid $C_2H_5PCl_2$ resp. das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ verläuft, und zwar unter Erzeugung des gesuchten Körpers $C_2H_5OPCl_4$. Die nähere Erörterung dieses Versuchs ist an der betreffenden Stelle gegeben worden.

Neuerdings haben Anschütz und Evans[2]) gezeigt, dass dem ersten Einwirkungsprodukt von Antimonpentachlorid auf Oxalsäure sehr wahrscheinlich folgende Formel zukommt:

$$\begin{matrix} COOSbCl_4 \\ | \\ COOSbCl_4. \end{matrix}$$

Ist diese Formel richtig, so kann man sich eine neue Vorstellung über den Gang der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Substanzen, die Hydroxylgruppen enthalten, machen, wie Anschütz und Evans[3]) auseinandergesetzt haben. Die erste Phase der Reaction könnte offenbar darin bestehen, dass die Entstehung von Verbindungen stattfände, welche dem Körper $(COOSbCl_4)_2$ entsprechen.

Die Phenole teilen bekanntlich manche Eigenschaften mit den Alkoholen der Fettreihe, stehen jedoch in gewisser Hinsicht auch den eigentlichen Säuren oder Carboxylverbindungen nahe, so dass ihr Verhalten zwischen dem der Alkohole und der Säuren liegt. Ist der Sauerstoff der

---

1) Ann. Chem. und Pharm. (1866) **139**, 347.
2) Ann. Chem. und Pharm. (1887) **239**, 285.
3) Ann. Chem. und Pharm. (1887) **239**, 285.

Hydroxylgruppe leicht ersetzbar, so findet bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, die Bildung von Phosphoroxychlorid und der Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen Chlor statt. Ist dagegen der Hydroxylsauerstoff schwer eliminirbar, wie in den Phenolen und aromatischen Oxysäuren, so könnte es gelingen Verbindungen direct oder indirect darzustellen, die gemäss der allgemeinen Formel: $R.O.PCl_4$, zusammengesetzt sind. Es wurde vermutet, dass man leichter zu diesen Verbindungen auf indirectem Wege gelangte, als wenn man versuchte die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol so zu leiten, dass nach und nach je nach den Reactionsbedingungen ein, zwei oder drei Chloratome durch Phenoxylgruppen ersetzt würden.

In der Hoffnung unsere Kenntnisse dieser bis jetzt wenig bekannten Körper zu erweitern und einige Anhaltspunkte zur Beurteilung oder Bestätigung ihrer Constitution beibringen zu können, habe ich Phosphortrichlorid auf Phenol sowie auf Salicylsäure einwirken lassen, um die Phenoxylsubstitutionsproducte des Phosphortrichlorids zunächst zu isoliren und dann mit Chlor zu verbinden.

Demnach zerfällt die vorliegende Arbeit in folgende Abschnitte:

I. Abschnitt.

1. Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol.
   a) Phenylphosphorigsäuredichlorid.
   b) Diphenylphosphorigsäuremonochlorid.
   c) Phosphorigsäuretriphenylester.
2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Phenolderivate des Phosphortrichlorids.
3. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf die Phenolderivate des Phosphortrichlorids.

a) Phenylphosphorsäuretetrachlorid.
b) Diphenylphosphorsäuretrichlorid.
c) Triphenylphosphorsäuredichlorid.
d) Phenylphosphorsäuredichloriddibromid.
e) Diphenylphosphorsäuremonochloriddibromid.

4. Einwirkung von Schwefel auf die Phenolderivate des Phosphortrichlorids.
   a) Phenylthiophosphorsäuredichlorid.
   b) Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid.
   c) Thiophosphorsäuretriphenylester.

II. Abschnitt.

1. Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure.
   a) Salicylophosphorigsäuremonochlorid.
2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Salicylophosphorigsäuremonochlorid.
3. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf das Salicylphosphorigsäuremonochlorid.
4. Ueber die Constitution des Salicylophosphorigsäuremonochlorids, sowie einiger seiner Derivate.
5. Schlussbetrachtungen.

I. Abschnitt.

1. Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol.

In den nachfolgenden Versuchen sind alle Vorsichtsmassregeln in Bezug auf Reinheit der Ausgangsmaterialien und Trockenheit der Apparate streng beobachtet worden.

Behandelt man Phenol mit Phosphortrichlorid, so findet eine energische Reaction statt und es entsteht, wie E. Noack[1]) gezeigt hat, je nach den Mengenverhältnissen der beiden Reagentien, eine der drei folgenden Substanzen als Hauptproduct:

Phenylphosphorigsäuredichlorid: $C_6H_5O\ PCl_2$.
Diphenylphosphorigsäuremonochlorid: $(C_6H_5O)_2PCl$.
Phosphorigsäuretriphenylester: $(C_6H_5O)_3P$.

Die Schwierigkeiten, mit denen Noack bei der Reindarstellung dieser drei Verbindungen zu kämpfen hatte, verschwinden, wenn man die Reactionsproducte von Phosphortrichlorid auf Phenol unter stark vermindertem Druck herausarbeitet.

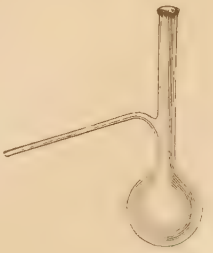
Da die Siedepunkte dieser Substanzen weit auseinanderliegen, so bietet ihre Trennung durch Fractioniren im Vacuum keinerlei Schwierigkeiten. Um die zwei ersten Glieder dieser Reihe darzustellen, verfährt man, wie mehrere Versuche gelehrt haben, am zweckmässigsten folgendermassen.

Wasserfreies festes Phenol wird mit frischdestillirtem Phosphortrichlorid übergossen, und zwar nach dem Mengenverhältnisse von gleichen Molecülen. Die Reaction wird im Destillirkölbchen am Rückflusskühler vorgenommen, am Ende des Kühlers ein Chlorcalciumrohr angebracht, die entweichenden Gase in einem mit Wasser gefüllten gewogenen Gefäss aufgefangen. Schon in der Kälte ist die Einwirkung äusserst energisch; das feste Phenol löst sich allmählich in dem Phosphortrichlorid auf, unter reichlichem Entweichen von Chlorwasserstoffsäure und beträchtlicher Abkühlung. Nachdem die freiwillige Entwickelung von Salzsäure vorüber ist, wird die Reaction schliesslich zu Ende geführt durch gelindes Erwärmen des Paraffinbades, in welches das Reactionskölbchen eintaucht. Das Erwärmen

1) Ann. Chem. und Pharm. (1883) **218**, 85.

darf 80° nicht überschreiten, sonst wird die Einwirkung zu weit geführt; es entstehen dann grössere Mengen des Monochlorids $(C_2H_5O)_2PCl$ resp. des neutralen Esters $(C_6H_5O)_3P$. In einem Versuch, bei Anwendung von 58.0g Phenol und 85.0g Phosphortrichlorid, hatte das Gefäss, in welchem die entstandene Salzsäure aufgefangen werden sollte, 25.0g zugenommen, während der Theorie nach nur 22.0g HCl sich hätten entwickeln können. Das abnorme Gewicht erklärt sich dadurch, dass das vorgelegte Wasser nicht nur Salzsäure sondern auch etwas Phosphorigsäure enthielt. Die entweichende Chlorwasserstoffsäure hatte also Spuren von Phosphortrichlorid mit sich gerissen. Man muss daher für gute Rückflusskühlung Sorge tragen, wenn man beträchtliche Mengen Phosphortrichlorid mit der Salzsäure in das vorgelegte Gefäss nicht übergehen lassen und die abgespaltete HCl genau nachweisen will.

Nach beendeter Reaction — dieselbe dauert immer 2 bis 4 Stunden — wird die Reactionsmasse, welche eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bildet, der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Es ist nicht nötig einen trockenen Kohlensäurestrom durch die Reactionsmasse zu leiten, um etwa vorhandene Mengen Salzsäure zu verjagen. Die Verdrängung letzterer wird durch das Fractioniren im Vacuum gut besorgt. Um zu den befriedigendsten Resultaten zu gelangen, habe ich es ratsam gefunden, das Rectificiren sowohl dieser Substanzen wie auch der folgenden in solchen Kölbchen vorzunehmen, deren Abflussröhre in der Art gebogen ist, wie nebenstehende Figur veranschaulicht.



Bei dem Fractioniren im Vacuum wirkt diese Art Abflussrohr dem Spritzen der Flüssigkeit recht vorteilhaft entgegen. Der obenerwähnte Versuch ergab

etwa 52.0 g analysenreines $C_6H_5OPCl_2$, 37.0 g $(C_6H_5O)_2PCl$ und 3.0 g $(C_6H_5O)_3P$.

a) Phenylphosphorigsäuredichlorid, $C_6H_5OPCl_2$, entsteht als Hauptproduct, wenn man Phosphortrichlorid und Phenol in äquimolecularem Mengenverhältniss aufeinander einwirken lässt, und zwar nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + HCl.$$

Nach zweimaligem Fractioniren erhält man das Phenylphosphorigsäuredichlorid rein. Es bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende, nach Salzsäure riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser ungemein leicht in Phenol, Phosphorigsäure und Salzsäure zersetzt. In Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin ist es leicht löslich und unter etwa 11 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 90° (Temperatur des Paraffinbades 110°).

Die vorliegenden analytischen Resultate sprechen für die Reinheit des Chlorids.

1. 0.1599 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2163 CO_2 und 0.0402 H_2O.

2. 0.1494 g Substanz lieferten 0.2025 CO_2 und 0.0359 H_2O.

3. 0.1818 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.2662 AgCl und 0.1040 $Mg_2P_2O_7$.

4. 0.1520 g Substanz ergaben 0.2227 AgCl und 0.0869 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_5OPCl_2$		1	2	3	4
C	36.92	36.89	36.96	—	—
H	2.56	2.79	2.67	—	—
P	15.89	—	—	15.97	15.96
Cl	36.41	—	—	36.22	36.25
O	8.21	—	—	—	—
	99.99				

Eine Bestimmung des specifischen Gewichts, mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt, ergab den Wert:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.35422.$$

Noack fand für das specifische Gewicht bei 18° den Wert 1.348.

b) Diphenylphosphorigsäuremonochlorid $(C_6H_5O)_2PCl$, wird schon als Nebenproduct in nicht unbeträchtlichen Mengen bei der Bereitung der vorigen Verbindung erhalten und stellt eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen dar. Es verhält sich sehr ähnlich wie das Phenylphosphorigsäuredichlorid, doch besitzt es einen schwächeren Geruch nach Salzsäure. Das reine Chlorid löst sich leicht in Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff und siedet constant bei 172° unter etwa 11 mm Druck (Temperatur des Paraffinbades 190°).

Das specifische Gewicht beträgt

$$d\ \frac{20}{4} = 1.24378.$$

Von Noack wurde der Wert zu 1.221 gegen Wasser von 18° gefunden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1. 0.1428 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2997 CO_2 und 0.0530 H_2O.

2. 0.1400 g Substanz lieferten 0.2934 CO_2 und 0.0537 H_2O.

3. 0.1677 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0943 AgCl und 0.0741 $Mg_2P_2O_7$.

4. 0.1841 g Substanz ergaben 0.1030 AgCl und 0.0799 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{12}H_{10}O_2PCl$		1	2	3	4
C	57.03	57.25	57.15	—	—
H	3.96	4.12	4.26	—	—
P	12.28	—	—	12.34	12.12
Cl	14.06	—	—	13.91	13.84
O	12.67	—	—	—	—
	100.00				

c) Phosphorigsäuretriphenylester, $(C_6H_5O)_3P$, entsteht in kleinen Mengen bei der Darstellung der zwei vorigen Verbindungen, ausschliesslich aber durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. Phenol:

$$3C_6H_5OH + PCl_3 = (C_6H_5O)_3P + 3HCl.$$

Nach dem Aufhören der freiwilligen Salzsäureentwickelung, erwärmt man die Reactionsmasse bis auf 150°, um die neutrale Esterbildung zu vervollständigen. Alsdann wird der Triphenylester der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Nach zweimaligem Fractioniren erhält man ihn analysenrein. Der Ester bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen schwach an Phenol erinnernden Geruch besitzt. Unter etwa 11mm Druck und Anwendung eines Graphitbades siedet derselbe constant bei 220°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1. 0.1372g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3497 CO_2 und 0.0624 H_2O.

2. 0.1644g Substanz lieferten 0.4186 CO_2 und 0.0723 H_2O.

3. 0.1342g Substanz mit rauchender Salpetersäure zwei Stunden auf 270° erhitzt ergaben 0.0475 $Mg_2P_2O_7$.

4. 0.1028g Substanz ergaben 0.0364 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{15}O_3P$		1	2	3	4
C	69.68	69.51	69.44	—	—
H	4.84	5.05	4.88	—	—
P	10.00	—	—	9.88	9.89
O	15.48	—	—	—	—
	100.00				

Eine specifische Gewichtsbestimmung ergab den Wert:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.18428.$$

Noack fand den Wert zu 1.184 gegen Wasser von 18°.

In einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrte der Phosphorigsäuretriphenylester zu einer durchsichtigen Masse, wurde aber, nachdem er aus der Kältemischung genommen worden war, bald wieder flüssig, ging jedoch allmählich in eine weisse, krystallinische, aus langen Nadeln bestehende Masse über. In diesem Zustand blieb er lange Zeit, wurde aber langsam wieder flüssig.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Phenoxylderivate des Phosphortrichlorids.

Des theoretischen Interesses halber schien es wünschenswert die Darstellung der Verbindungen:

$$C_6H_5O\ PCl_4$$
$$(C_6H_5O)_2PCl_3$$
$$(C_6H_5O)_3PCl_2$$

zu versuchen und zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Substanzen:

$$C_6H_5OPCl_2,\ (C_6H_5O)_2PCl,\ (C_6H_5O)_3P.$$

$$C_6H_5O\ PCl_2 + PCl_5 = C_6H_5O\ PCl_4 + PCl_3$$
$$(C_6H_5O)_2PCl + PCl_5 = (C_6H_5O)_2PCl_3 + PCl_3$$
$$(C_6H_5O)_3P + PCl_5 = (C_6H_5O)_3PCl_2 + PCl_3.$$

Scheinbar findet in der Kälte keine Reaction statt. Wird aber irgend eine der Verbindungen: $C_6H_5OPCl_2$, $(C_6H_5O)_2PCl$, $(C_6H_5O)_3P$ mit Phosphorpentachlorid in äquimolecularem Mengenverhältniss im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht, ohne Entwickelung von Salzsäure, ein in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösliches, festes, weisses Reactionsproduct. Sehr interessant ist der Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylphosphorigsäuredichlorid $C_6H_5OPCl_2$. Zunächst beginnt bei gelindem Erwärmen die allmähliche Verflüssigung des Phosphorpentachlorids, es entstehen Tropfen der neuen geschmolzenen Verbindung, die in Phosphortrichlorid schwimmen, und schliesslich lagern sich zwei Flüssigkeitsschichten übereinander, von denen die eine beim Erkalten erstarrt. Der in der Kälte flüssig bleibende Teil besteht aus reinem Phosphortrichlorid (Siedepunkt 78°).

Wenn auch diese scheinbare glatte Bildung von Phosphortrichlorid als ein indirecter Beweis dafür angesehen werden kann, dass die feste Verbindung der gesuchte Körper $C_6H_5OPCl_4$ ist, so ist diese Verbindung, wegen ihrer ausserordentlich grossen Neigung sich mit Wasser zu zersetzen, doch sehr schwer analysenrein zu gewinnen. Mehrere Chlorbestimmungen ergaben Werte, die der Theorie nach 2 bis 4pct. zu wenig waren.

0.1567g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.3170 AgCl.

	Berechnet auf $C_6H_5OPCl_4$	Gefunden
Cl	53.48	50.14

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Verbindungen: $(C_6H_5O)_2PCl$ und $(C_6H_5O)_3P$, habe ich in beiden Fällen die Entstehung des Phosphortrichlorids nachgewiesen, jedoch ist es mir nicht gelungen die Additionsproducte auf diese Weise analysenrein zu erhalten.

3. Einwirkung von Chlor und Brom auf die Phenoxylderivate des Phosphortrichlorids.

Die Reaction könnte in der Weise verlaufen, dass die drei Verbindungen sich mit Chlor resp. Brom vereinigen, also bei Phenylphosphorigsäuredichlorid $C_6H_5OPCl_2$ nach der Gleichung:

$$C_6H_5OPCl_2 + Cl_2 = C_6H_5OPCl_4$$
$$C_6H_5OPCl_2 + Br_2 = C_6H_5OPCl_2Br_2,$$

der Einwirkung von Chlor resp. Brom auf Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ entsprechend:

$$C_6H_5PCl_2 + Cl_2 = C_6H_5PCl_4$$
$$C_6H_5PCl_2 + Br_2 = C_6H_5PCl_2Br_2.$$

Die Erfahrung hat in der That gezeigt, dass die Reaction, genau wie obige Gleichungen andeuten, verläuft. Wegen der ungemein leichten Zersetzbarkeit dieser Additionsproducte hat es eine ziemliche Zeit in Anspruch genommen, ehe die geeignetsten Darstellungsbedingungen aufgefunden werden konnten. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Bereitung der Chlorverbindungen hat mich folgendes Verfahren zum Ziele geführt.

Phenylphosphorigsäuredichlorid wird in absolutem Aether gelöst und, um ein Verstopfen des Einleitungsrohrs zu verhindern, nur auf die Oberfläche dieser Lösung ein mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid völlig getrockneter Chlorstrom geleitet. Das Chlor wird sehr begierig und unter beträchtlicher Erwärmung der Lösung absorbirt. Die Bildung eines neuen Körpers beginnt sich sofort bemerklich zu machen durch die Ausscheidung weisser, nadel- oder blattförmiger Krystalle. Es ist ratsam

das Reactionsgefäss in kaltes Wasser einzutauchen. Wenn man nicht für gute Kühlung Sorge trägt, geht die Masse in einen breiförmigen Zustand über, aus welchem das Additionsproduct sich schlecht herausarbeiten lässt. Man setzt das Einleiten von Chlor so lange fort, bis sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt, oder besser bis die Masse eine schwach hellgelbe Farbe annimmt, welche von etwas anhaftendem überschüssigem Chlor herrührt. Hierauf wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, dann die letzten Reste der Mutterlauge zweimal mit absolut trockenem Aether weggespült. Da das neue Product ein ungemein hygroscopischer Körper ist, muss das Abwägen zu den Analysen mit der grössten Sorgfalt und möglichst schnell ausgeführt werden. Ich habe folgendermassen gearbeitet.

Man bringt mit einem Platinspatel die zu einer Analyse nötige Menge der Krystalle rasch in ein vorher gewogenes Fläschchen. In einem mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid beschickten Vacuumexsiccator befreit man das Additionsproduct von Aether durch halbstündiges Aussaugen, schliesst nun das Wägefläschchen sofort mit dem zugehörigen Glasstopfen und wägt. Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0.1803g Substanz mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt lieferten 0.1824 CO_2 und 0.0363 H_2O.

2. 0.2559g Substanz lieferten 0.2604 CO_2 und 0.0454 H_2O.

3. 0.1448g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt, ergaben 0.3078 AgCl und 0.0605 $Mg_2P_2O_7$.

4. 0.1848g Substanz ergaben 0.3920 AgCl und 0.0774 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_5OPCl_4$		1	2	3	4
C	27.07	27.59	27.75	—	—
H	1.88	2.24	1.97	—	—
P	11.65	—	—	11.67	11.71
Cl	53.38	—	—	52.59	52.53
O	6.01	—	—	—	—
	99.99				

Obgleich die Analysen dieser neuen Verbindung, wegen der ausserordentlich grossen Neigung der letzteren sich mit Wasser zu zersetzen, sehr schwer ausführbar sind, lassen die Resultate der Elementaranalyse keinen Zweifel darüber, dass die analysirte Substanz die gesuchte Verbindung ist und ihr mithin die Zusammensetzung $C_6H_5OPCl_4$ zukommt.

a) Phenylphosphorsäuretetrachlorid, $C_6H_5OPCl_4$, stellt weisse, krystallinische Nädelchen oder Blättchen dar, die in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich, in Aether und Petroläther unlöslich sind. In Berührung mit der Luft zerfliesst es sofort, unter starkem Rauchen und Abgabe von Salzsäure, zu einer öligen Masse, welche beim Abkühlen nicht wieder zum Erstarren zu bringen ist. Beim Versetzen des Tetrachlorids mit Wasser findet ein starkes Zischen und eine beträchtliche Temperaturerhöhung unter Abgabe von Salzsäure statt. In der wässerigen Lösung lässt sich Phosphorsäure in reichlichen Mengen nachweisen. Das Zersetzungsproduct besteht aus einem gelbgefärbten Oel, welches specifisch schwerer wie das Wasser selber ist. Hierauf wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nun im Vacuum rectificirt. Nachdem der Aether verjagt war, stieg die Temperatur bis auf 245°, bei welcher, unter etwa 11 mm Druck, fast ein Fünftel des Ganzen überging. Das Destillat erstarrte bald zu einer kaum ge-

färbten, krystallinischen Masse. Der verharzte Rückstand war verhältnissmässig gross. Eine vorläufige Elementaranalyse des Destillats zeigte, dass unreines Triphenylphosphorsäureester, $(C_6H_5O)_3PO$ vorlag, indem der Kohlenstoffgehalt etwa 2 pct. zu niedrig war. Das Product wurde daher aus Alkohol umkrystallisirt und bildete dann weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 44—45°. Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

1. 0.1538 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3700 CO_2 und 0.0673 H_2O,

2. 0.1279 g Substanz ergaben 0.0424 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet auf	Gefunden	
	$C_{18}H_{15}O_4P$	1	2
C	66.26	65.61	—
H	4.60	4.84	—
P	9.51	—	9.26
O	19.63	—	—
	100.00		

Obgleich der Kohlenstoffgehalt immer noch etwas zu niedrig bleibt, kann wohl doch kein Zweifel daran aufkommen, dass die analysirte Substanz die Zusammensetzung $(C_6H_5O)_3PO$ besitzt.

Auch gegen Wärme ist das Phenylphosphorsäuretetrachlorid äusserst unbeständig, es war mithin interessant sein Verhalten beim Erhitzen für sich kennen zu lernen. Michaelis[1]) hat gezeigt, dass das Phosphenyltetrachlorid beim Erhitzen für sich in Chlorbenzol und Phosphortrichlorid zerfällt und zwar nach der Gleichung:

$$C_6H_5PCl_4 = C_6H_5Cl + PCl_3.$$

Dementsprechend könnte das Phenylphosphorsäuretetrachlorid in Chlorbenzol und Phosphoroxychlorid zerfallen:

$$C_6H_5OPCl_4 = C_6H_5Cl + POCl_3.$$

Etwa 10 g des Tetrachlorids wurden in einem Destil-

1) Ann. Chem. und Pharm. (1876), **181,** 296.

lirkölbchen am Rückflusskühler allmählich erwärmt, bis das Paraffinbad, in welches das Reactionsgefäss eintauchte, 130° erreicht hat. Bei dieser Temperatur begann sich eine Salzsäureentwickelung bemerklich zu machen. Hieraus ergab es sich, dass die PCl_4-gruppe wenigstens bis zu einem gewissen Grade chlorirend auf die Phenoxylgruppe einwirkte. Das Bad wurde nun einige Sekunden bis auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand die Reactionsmasse aus einer gelbgefärbten Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation einen bei 90—120°, einen bei 120—165° und einen bis 215° siedenden Teil ergab. Ersterer rauchte stark an der Luft, zersetzte sich mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure und war mithin grösstenteils Phosphoroxychlorid. Der zweite Teil wurde mit Wasser versetzt, mit Aether ausgezogen, über Chlorcalcium getrocknet und hierauf rectificirt. Die Flüssigkeit zeigte zwar keinen constanten Siedepunkt, ergab aber ein Paar Tropfen eines bei 130—132° siedenden Teils; sehr wahrscheinlich Monochlorbenzol. Auf eine Analyse desselben habe ich verzichten müssen, da die Menge zu gering war.

Der letzte höher siedende Teil wurde stets in vorwiegender Menge erhalten; er besass keinen constanten Siedepunkt, zeigte jedoch die Eigenschaften eines Gemisches höher gechlorter Benzole. Die Zersetzung des Tetrachlorids war demnach keine einfache.

Michaelis[1]) hat ferner gezeigt, dass das Phosphenyltetrachlorid, mit Schwefligsäure behandelt, ganz glatt Phosphenyloxychlorid und Thionylchlorid liefert:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SOCl_2.$$

Dementsprechend müsste Phenylphosphorsäuretetrachlorid, mit Schwefligsäure, Phenylphosphorsäuredichlorid und Thionylchlorid geben:

$$C_6H_5OPCl_4 + SO_2 = C_6H_5OPOCl_2 + SOCl_2.$$

1) Ann. Chem. und Pharm. (1876), **181**, 297.

Leitet man Schwefligsäure zu Phenylphosphorsäuretetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$, so zerfliesst dieses unter starker Wärmeentwickelung zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit, welche bei der Destillation einen bei 78° und einen leidlich constant bei 121—122° unter etwa 11 mm Druck siedenden Teil ergab. Ersterer bewies sich als Thionylchlorid $SOCl_2$. Eine Chlorbestimmung des letzteren ergab folgendes Resultat:

0.1264 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt lieferten 0.1728 AgCl.

	Berechnet für $C_6H_5O_2PCl_2$	Gefunden
Cl	33.65	33.79.

Demnach war die Reaction im angedeuteten Sinne verlaufen. Aus dem vorhergehenden wird es leicht ersichtlich, dass das Phenylphosphorsäuretetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$, ähnlich dem Phosphorpentachlorid, in gewissen Fällen chlorirend einzuwirken vermag.

b) Diphenylphosphorsäuretrichlorid, $(C_6H_5O)_2PCl_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden etwa 5 g $(C_6H_5O)_2PCl$ in 10—15 ccm absolutem Aether gelöst, und auf die Oberfläche dieser Lösung trockenes Chlor geleitet. In dem Masse als sich das Chloradditionsproduct unter beträchtlicher Temperaturerhöhung bildete, schied es sich als gelbliches Oel ab, welches nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Man entfernt die Mutterlauge von den Krystallen, spült zwei- bis dreimal letztere mit ganz trockenem Aether aus und nun wird die Substanz analysirt. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $(C_6H_5O)_2PCl_3$.

1. 0.1240 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.1984 CO_2 und 0.0352 H_2O.

2. 0.1499 g Substanz lieferten 0.2394 CO_2 und 0.0451 H_2O.

3. 0.2548g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.3570 AgCl und 0.0834 $Mg_2P_2O_7$.

4. 0.2064g Substanz ergaben 0.2887 AgCl und 0.0679 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet auf		Gefunden			
$C_{12}H_{10}O_2PCl_3$		1	2	3	4
C	44.51	43.63	43.56	—	—
H	3.09	3.15	3,34	—	—
P	9.59	—	—	9.14	9.18
Cl	32.92	—	—	34.66	34.60
O	9.89	—	—	—	—
	100.00				

Der von der Theorie abweichende Gehalt an Kohlenstoff und Chlor ist zwar nicht unbedeutend, kann jedoch seine Erklärung darin finden, dass eine geringe Chlorirung des Benzolkerns eingetreten sei. Da die Zahlen leidlich unter einander stimmen, so lassen die Resultate der Analyse keinen Zweifel darüber, dass die Zusammensetzung der Formel $(C_6H_5O)_2PCl_3$ entspricht Das Trichlorid ist löslich in Chloroform, unlöslich in Aether. Gegen Wärme ist es sehr unbeständig, z. B. bei der Darstellung bleibt die Masse bisweilen, auch nach dem Ausspülen mit Aether, lange Zeit breiförmig, namentlich wenn man nicht gut gekühlt hat. Beim Eintragen des Trichlorids in Wasser findet unter starkem Zischen eine heftige Zersetzung statt. Das Zersetzungsproduct schwimmt im Wasser als kaum gefärbtes Oel. Ausserdem enthält die wässerige Lösung reichliche Mengen Salzsäure und Phosphorsäure. Hierauf wurde mit Aether extrahirt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nun der Aether im Vacuum verdunstet. Unter etwa 11 mm Druck destillirte ein Teil constant bei 245° (unter Anwendung eines Graphitbades).

Das Destillat erstarrte bald zu einer farblosen krystal-

linischen Masse, welche aus Alkohol umkrystallirt feine farblose Nadeln darstellte. Letztere zeigten den Schmelzpunkt 44—45°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlenwerte:

1. 0.1633 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3951 CO_2 und 0.0704 H_2O.

2. 0.1467 g Substanz lieferten 0.0502 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{15}O_4P$		1	2
C	66.26	65.98	—
H	4.60	4.79	—
P	9.51	—	9.56
O	19.63	—	—
	100.00		

Demnach war die Reaction ähnlich verlaufen wie beim Phenylphosphorsäuretetrachlorid. Die Entstehung des neutralen Esters in beiden Fällen schien auf den ersten Blick auffallend zu sein. Hier könnte ein ähnlicher Vorgang stattgefunden haben, wie ihn gewisse anorganische Phosphorsäuresalze zeigen. Die sauren phosphorsauren Salze des Silbers sowie des Mangans zerfallen bekanntlich in wässeriger Lösung langsam in der Kälte, schneller aber in der Wärme in Phosphorsäure und die neutralen Salze.

c) Triphenylphosphorsäuredichlorid, $(C_6H_5O)_3PCl_2$, wird auf analoge Weise, wie die zwei vorigen Verbindungen bereitet. Die neue Substanz scheidet sich aus der ätherischen Lösung von $(C_6H_5O)_3P$ zuerst milchig ab, dann sammeln sich allmählich am Boden des Reactionsgefässes gelbliche ölige Tropfen, die nach dem Ausspülen mit trockenem Aether von selbst nicht erstarren. Um eine Analyse dieser Substanz ausführen zu können, musste das Product mittelst Aether und fester Kohlensäure

zum Erstarren gebracht werden. Hierauf wurde die zur Analyse nötige Menge mit einem Platinspatel schnell in ein vorher gewogenes Fläschchen gebracht. Nach dem Verjagen des vorhandenen Aethers in einem Vacuumexsiccator wurde das Fläschchen gewogen. Die Analyse ergab Folgendes:

1. 0.0865 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.1777 CO_2 und 0.0342 H_2O.

2. 0.0726 g Substanz lieferten 0.1497 CO_2 und 0.0276 H_2O.

3. 0.1148 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0888 AgCl.

4. 0.1050 g Substanz ergaben 0.0779 AgCl und 0.0290 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{15}O_3PCl_2$		1	2	3	4
C	56.69	56.03	56.23	—	—
H	3.94	4.39	4.21	—	—
Cl	18.63	—	—	19.13	18.36
P	8.14	—	—	—	7.71
O	12.59	—	—	—	—
	99.99				

Das Triphenylphosphorsäuredichlorid $(C_6H_5O)_3PCl_2$ verhält sich im Allgemeinen den zwei vorhergehenden Additionsproducten ganz analog. Mit Wasser setzt es sich unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsäuretriphenylester lebhaft um. Letzterer durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmolz bei 44—45° und ergab bei der Analyse Folgendes:

1. 0.1325 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3200 CO_2 und 0.0585 H_2O.

2. 0.1329 g Substanz ergaben 0.0441 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet auf		Gefunden	
$C_{18}H_{15}O_4P$		1	2
C	66.26	65.87	—
H	4.60	4.90	—
P	9.51	—	9.27
O	19.63	—	—
	100.40		

d) Phenylphosphorsäuredichloriddibromid, $C_6H_5OPCl_2Br_2$. Es ist bekannt, dass das Phosphortrichlorid sich nur sehr langsam und schwierig mit Brom zu dem Körper PCl_3Br_2 vereinigt. Ersetzt man dagegen ein Chloratom des Phosphortrichlorids durch eine Phenyl- resp. Phenoxylgruppe, so ist die Verbindungsfähigkeit des Phosphors mit Brom eine bedeutend grössere geworden.

Lässt man, unter gutem Abkühlen, ein Molekül durch Schwefelsäure getrocknetes Brom in der Weise auf die äquivalente Menge des Phenylphosphorigsäuredichlorids $C_6H_5OPCl_2$ einwirken, dass man das erstere beim Verdunsten im Kohlensäurestrom in Dampfform auf die Oberfläche der ätherischen Lösung des Chlorids leitet, so scheidet sich die neue Substanz, ohne irgend eine Gasentwickelung, zuerst als rotgelb gefärbte, ölige Tropfen ab, welche bald zu einer gelben krystallinischen Masse erstarren. Die Reaction verläuft quantitativ, indem alles Brom verbraucht wird. Hierauf giesst man die Mutterlauge von den Krystallen ab, wäscht letztere zweimal mit absolutem Aether und analysirt sofort.

1. 0.3225g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2301 CO_2 und 0.0434 H_2O.

2. 0.0522g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0982 AgCl + AgBr.

3, 0.1139g Substanz ergaben 0.2124 AgCl + AgBr und 0.0341 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet auf	Gefunden		
	$C_6H_5OPCl_2Br_2$	1	2	3
C	20.28	19.46	—	—
H	1.41	1.49	—	—
Cl + Br	65.07	—	65.54	64.97
P	8.73	—	—	8.36
O	4.51	—	—	—
	100.00			

Das Bromadditionsproduct zersetzt sich ungemein leicht mit Wasser und ist äusserst unbeständig gegen Wärme, ferner kann es nicht lange Zeit aufbewahrt werden. Es schmilzt zu einer rötlichen Flüssigkeit, die beim Abkühlen nicht wieder zum Erstarren zu bringen ist. In absolutem Aether scheint es sehr schwer löslich zu sein.

e) Diphenylphosphorsäuremonochloriddibromid, $(C_6H_5O)_2PClBr_2$, wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung bereitet und zwar entsteht es offenbar nach der Gleichung:

$$(C_6H_5O)_2PCl + Br_2 = (C_6H_5O)_2PClBr_2.$$

Von der ätherischen Lösung des Chlorids $(C_6H_5O)_2PCl$ scheidet sich das neue Product zunächst als milchige Flüssigkeit ab, dann als kleine ölige Tropfen, welche bald zu einer orangegelb gefärbten Masse krystallinisch erstarren. Die Analyse ergab auf die Formel $(C_6H_5O)_2PClBr_2$ stimmende Werte.

1. 0.2397g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0.2996 CO_2 und 0.0538 H_2O.

2. 0.0944g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.1176 AgCl + AgBr und 0.0244 $Mg_2P_2O_7$.

3. 0.0786g Substanz ergaben 0.0983 AgCl + AgBr.

Berechnet auf		Gefunden		
$C_{12}H_{10}O_2PClBr_2$		1	2	3
C	34.91	34.09	—	—
H	2.42	2.50	—	—
Cl + Br	47.39	—	46.88	47.06
P	7.51	—	—	7.22
O	7.76	—	—	—
	99.99			

Das Diphenylphosphorsäuremonochloriddibromid ist in seinem Verhalten dem Phenylphosphorsäuredichloriddibromid ganz analog. Es ist leicht löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in absolutem Aether, bildet orangegelbe Kryställchen, welche sich beim Schmelzen oder Aufbewahren zersetzen.

4. Einwirkung von Schwefel auf die Phenoxylderivate des Phosphortrichlorids.

Bekanntlich geht der Schwefel in der Kälte mit Phosphortrichlorid keine Verbindung ein, erst bei 130° im geschlossenen Rohr findet eine Vereinigung statt. Im Vorhergehenden ist gezeigt worden, dass die Phenoxylderivate des Phosphortrichlorids mit der grössten Leichtigkeit und Energie Chlor resp. Brom absorbiren, und dabei in Derivate des Phosphorpentachlorids übergehen. Ersetzt man nun ein, zwei oder drei Chloratome des Phosphortrichlorids durch Phenoxylgruppen, so hat die Additionsfähigkeit des Phosphors dem Schwefel gegenüber abgenommen.

a) Phenylthiophosphorsäuredichlorid, $C_6H_5OPSCl_2$. wird in der Weise bereitet, dass man Phenylphosphorigsäuredichlorid mit Schwefelblumen in äquimolecularem Mengenverhältniss zusammenschmilzt. Nachdem das Bad, in welches das Reactionsgefäss eintauchte, eine Temperatur von 120°, etwas über dem Schmelzpunkt des Schwefels,

erreicht hat, wurde es erkalten lassen. Der Schwefel, welcher sich in dem Chlorid gelöst hatte, krystallisirte unverändert aus. Dieses Erhitzen und Erkalten wurde nun so lange fort gesetzt und zwar mit immer steigender Temperatur, bis kein Schwefel sich nach dem Erkalten mehr ausschied. Der Versuch hat nun Folgendes ergeben: der Schwefel fängt erst bei 160° an mit dem Phenylphosphorigsäuredichlorid eine Verbindung einzugehen; die Vereinigung ist jedoch erst gegen 190° vollständig. Die Reaction vollzieht sich offenbar nach der Gleichung:

$$C_6H_5OPCl_2 + S = C_6H_5OPSCl_2.$$

Das Reactionsproduct bestand aus einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit, die nach Salzsäure roch. Zur Reinigung wurde es der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Unter etwa 11 mm Druck ging fast das Ganze constant bei 119—120° über (Temperatur des Paraffinbades 140°). Die Elementaranalyse der auf diese Weise erhaltenen Verbindung ergab folgende Zahlenwerte:

1. 0.2883g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3385 CO_2 und 0.0615 H_2O.

2. 0.2459g Substanz lieferten 0.2892 CO_2 und 0.0524 H_2O.

3. 0.1584g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.2012 AgCl und 0.1597 $BaSO_4$.

4. 0.1694g Substanz ergaben 0.0821 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_5OPSCl_2$		1	2	3	4
C	31.71	32.01	32.07	—	—
H	2.20	2.37	2.37	—	—
Cl	31.28	—	—	31.42	—
S	14.09	—	—	13.85	—
P	13.65	—	—	—	13.54
O	7.05	—	—	—	—
	99.98				

Die leidlich mit der Theorie stimmenden Zahlen beweisen, dass die neue Substanz der Formel $C_6H_5OPSCl_2$ entspricht. Das Phenylthiophosphorsäuredichlorid bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, riecht nach Salzsäure, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Das specifische Gewicht beträgt:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.40593.$$

Um möglicherweise zu derselben Verbindung direct zu gelangen, liess ich Phosphorsulfochlorid auf Phenol einwirken, und zwar im Verhältniss sowohl gleicher Molecüle wie auch von 1 Mol. Phenol mit 1.5 Mol. Phosphorsulfochlorid. Unter den Versuchsbedingungen durfte man die Entstehung der Verbindungen $C_6H_5OPSCl_2$ und $(C_6H_5O)_2PSCl$ erwarten, gemäss folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5OH + PSCl_3 = C_6H_5O\ PSCl_2 + HCl$$
$$2C_6H_5OH + PSCl_3 = (C_6H_5O)_2PSCl + 2HCl$$

analog der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol:

$$C_6H_5OH + POCl_3 = C_6H_5O\ POCl_2 + HCl$$
$$2C_6H_5OH + POCl_3 = (C_6H_5O)_2POCl + 2HCl.$$

In beiden Versuchen habe ich keine Spur der gesuchten Verbindungen: $C_6H_5OPSCl_2$, $(C_6H_5O)_2PSCl$, in der Reactionsmasse nachweisen können; es entstand ausschliesslich der neutrale Ester der Thiophosphorsäure $(C_6H_5O)_3PS$.

Hieraus schliesse ich, dass das Dichlorid $C_6H_5OPSCl_2$ sowie das Monochlorid $(C_6H_5O)_2PSCl$ eine grössere Neigung haben, sich mit zwei resp. einem Molecül Phenol umzusetzen, wie das Phosphorsulfochlorid selber, und zwar nach den Gleichungen:

$$C_6H_5O\ PSCl_2 + 2C_6H_5OH = (C_6H_5O)_3PS + 2HCl$$
$$(C_6H_5O)_2PSCl + C_6H_5OH = (C_6H_5O)_3PS + HCl.$$

Jedenfalls scheinen das Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ und der neutrale Ester $(C_6H_5O)_3PS$ die stabilen Verbindungen zu sein, in welche die intermediären, $C_6H_5OPSCl_2$ und $(C_6H_5O)_2PSCl$, überzugehen streben.

b) Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid, $(C_6H_5O)_2PSCl$. Die Darstellungsmethode dieser Verbindung ist der des Dichlorids $C_6H_5OPSCl_2$ ganz ähnlich. Das Diphenylphosphorigsäuremonochlorid $(C_6H_5O)_2PCl$ wird mit Schwefelblumen kurze Zeit auf 190° erhitzt. Das Reactionsproduct besteht aus einer kaum gefärbten, krystallinischen Masse, die eine dem Phenol ganz ähnliche Structur besitzt. Um das neue Product völlig rein zu gewinnen, wurde es im Vacuum rectificirt. Unter etwa 11 mm Druck destillirte eine farblose Flüssigkeit constant bei 194° über, welche bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Das so erhaltene Product ergab bei der Analyse folgende Zahlenwerte:

1. 0.1889 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.3493 g CO_2 und 0.0649 H_2O.

2. 0.1869 g Substanz lieferten 0.3477 CO_2 und 0.0651 H_2O.

3. 0.1761 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0892 AgCl und 0.1472 $BaSO_4$.

4. 0.1503 g Substanz ergaben 0.0595 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{12}H_{10}O_2PSCl$		1	2	3	4
C	50.62	50.43	50.73	—	—
H	3.51	3.82	3.87	—	—
Cl	12.48	—	—	12.52	—
S	11.25	—	—	11.48	—
P	10.89	—	—	—	11.05
O	11.25	—	—	—	—
	100.00				

Das Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 63—64°.

c) Thiophosphorsäuretriphenylester, $(C_6H_5O)_3PS$, ist zuerst von Schwarze[1]) dargestellt wor-

1) Ann. Chem. und Pharm. (1863), **127**, 157.

den und zwar durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenol. Diesen Versuch habe ich wiederholt und kann seine Angaben bestätigen. Analog der Bereitung der zwei vorhergehenden Verbindungen, wurde der Phosphorigsäuretriphenylester mit Schwefelblumen, in äquimolecularem Mengenverhältniss, kurze Zeit auf 190° erhitzt. Nach dem Erkalten besass das noch flüssige Reactionsproduct, welches schwach gelb gefärbt war, einen höchst knoblauchartigen Geruch. Um es möglichst zu reinigen, wurde es im Vacuum rectificirt. Unter etwa 11 mm Druck und Anwendung eines Graphitbades destillirte der grösste Teil constant bei 245°. Der Siedepunkt dieser Verbindung im Vacuum ist also identisch mit dem des Phosphorsäuretriphenylesters $(C_6H_5O)_3PO$ (Sdp. 245° unter etwa 11 mm Druck).

Die Analyse ergab Folgendes:

1. 0.1745 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.4050 CO_2 und 0.0748 H_2O.

2. 0.1875 g Substanz lieferten 0.4356 CO_2 und 0.0789 H_2O.

3. 0.1517 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.1040 $BaSO_4$.

4. 0.1978 g Substanz ergaben 0.0637 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{15}O_3PS$		1	2	3	4
C	63.16	63.29	63.36	—	—
H	4.39	4.76	4.68	—	—
P	9.36	—	—	9.41	—
S	9.06	—	—	—	8.99
O	14.03	—	—	—	—
	100.00				

Das specifische Gewicht des im Zustande der Ueberschmelzung befindlichen Aethers habe ich mit Hülfe eines Sprengel'schen Pyknometers ermittelt.

Der Wert beträgt

$$d\ \frac{20}{4} = 1.23411.$$

Eine Probe der Substanz aus Alkohol umkrystallisirt zeigte den Schmelzpunkt 49—50°. Der Schmelzpunkt wurde von Schwarze zu 49° gefunden.

II. Abschnitt.

1. Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure.

Im vorhergehenden Abschnitte ist gezeigt worden, in welcher Art das Phosphortrichlorid auf Phenol einwirkt, ferner wie die dabei entstandenen Phenoxylsubstitutionsproducte des Phosphortrichlorids sich gegen Chlor, Brom und Schwefel verhalten.

Dieser Abschnitt meiner Arbeit wurde sogar bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen, ehe ich mich mit der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol zu beschäftigen anfing. Allein da das Phenol naturgemäss viel einfachere Reactionsverhältnisse zeigt wie eine Phenolcarbonsäure, so habe ich die über das erstere gesammelten Erfahrungen zunächst zusammengestellt.

Das Verhalten der Salicylsäure gegen Phosphortrichlorid war anderseits von besonderem Interesse, weil die Arbeiten von Anschütz und Moore[1]) bis zu einem gewissen Grade die Reactionsverhältnisse von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure klargelegt hatten. Durch Phosphorpenta-

1) Ann. Chem. und Pharm. (1885) **228**, 308. **239**, 314.

chlorid wird sowohl das Phenol- als das Carboxylhydroxyl angegriffen, wie Phosphortrichlorid auf Salicylsäure einwirken werde, liess sich nicht mit Sicherheit voraussagen. In der That entsteht unter diesen Reactionsverhältnissen ein sehr merkwürdiger Körper, dessen Bildung im Nachfolgenden genauer abgehandelt werden soll.

Mehrere vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass Phosphortrichlorid und Salicylsäure aufeinander reagiren, dass zwar das erste Reactionsproduct durch Einwirkung von äquimolecularen Mengen der beiden Substanzen isolirt werden kann, dass jedoch die Ausbeute an demselben wesentlich gesteigert wird, wenn man einen Ueberschuss von Phosphortrichlorid anwendet. In der Kälte reagiren Phosphortrichlorid und Salicylsäure gar nicht aufeinander, erst wenn die Temperatur des Paraffinbades, in welches das Reactionsgefäss eintaucht, 70° erreicht hat, beginnt eine lebhafte Salzsäureentwickelung, die bei 85—90° schliesslich aufhört. Auf ein Molecül Salicylsäure werden zwei Molecüle Salzsäure abgegeben.

Ich gehe jetzt zu einer genaueren Beschreibung der Darstellungsmethode über.

24g reine Salicylsäure, die durch mehrtägiges Verweilen über Schwefelsäure vollständig trocken waren, wurden mit 50g frisch destillirtem Phosphortrichlorid übergossen. Die Reaction wurde im Fractionskölbchen am Rückflusskühler ausgeführt; am oberen Ende des Kühlers befand sich ein Chlorcalciumrohr; die entweichenden Gase wurden in einem mit Wasser gefüllten Gefäss aufgefangen. Das Reactionskölbchen sowie ein Thermometer tauchten in ein Paraffinbad ein, um die Temperatur, bei der die Einwirkung stattfinden würde, festzustellen. Das Bad wurde nun langsam bis auf 70° erwärmt, bei welcher Temperatur, eine anfangs schwache, bald aber, als das Phosphortrichlorid mehr in Berührung mit der Salicylsäure kam, lebhafte Salzsäureentwickelung wahrzunehmen war. Die Einwir-

kung war zwar keine heftige, trotzdem fand ein reichliches Entweichen von Salzsäure statt, welches durch vorsichtiges Erhitzen leicht regulirt werden konnte. Nach zwei Stunden war der Kölbcheninhalt verflüssigt, das Bad wurde dann weiter bis auf 85° erwärmt und bei dieser Temperatur constant gehalten, bis die Gasentwickelung schliesslich aufhörte. Ueber 90° darf die Temperatur nicht steigen, da in jenem Falle nicht destillirbare Nebenproducte entstehen, welche, beim Behandeln mit Wasser oder Natronlauge, Salicylsäure und Phosphorsäure ergeben. In diesem Versuch hatten sich 13.5 g HCl entwickelt, während der Theorie nach nur 12.6 g HCl sich hätten entwickeln können. Nach beendeter Reaction — dieselbe dauert immer 2—4 Stunden, je nach den angewandten Mengen — wurde die Reactionsmasse, welche aus einer nahezu farblosen Flüssigkeit bestand, der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid unter gewöhnlichem Druck abdestillirt war, ging das übrige im Vacuum vollständig unzersetzt über und erstarrte in der gut gekühlten Vorlage zu prachtvollen, durchsichtigen Krystallen. Der Siedepunkt der neuen Verbindung, die nach einmaligem Rectificiren analysenrein erhalten wird, liegt unter etwa 11 mm Druck bei 127° (Temperatur des Paraffinbades 150°). Die zwei ersten Verbrennungen wurden von einer Fraction ausgeführt, welche in der Kälte noch flüssig war; dieselbe war durch etwa vorhandenes Phosphortrichlorid verunreinigt. Die Analysen lieferten auf die Formel $C_7H_4O_3PCl$ stimmende Zahlenwerte.

1. 0.3489 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.5255 CO_2 und 0.0637 H_2O.

2. 0.2226 g Substanz lieferten 0.3350 CO_2 und 0.0410 H_2O.

3. 0.1518 g Substanz lieferten 0.2302 CO_2 und 0.0300 H_2O.

4. 0.1297 g Substanz lieferten 0.1966 CO_2 und 0.0250 H_2O.

5. 0.2968 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.2096 AgCl.

6. 0.2035 g Substanz ergaben 0.1442 AgCl.

7. 0.2013 g Substanz ergaben 0.1102 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden						
$C_7H_4O_3PCl$		1	2	3	4	5	6	7
C	41.48	41.08	41.04	41.36	41.34	—	—	—
H	1.97	2.02	2.05	2.19	2.13	—	—	—
Cl	17.53	—	—	—	—	17.47	17.53	—
P	15.31	—	—	—	—	—	—	15.29
O	23.70	—	—	—	—	—	—	—
	99.99							

In Uebereinstimmung mit den Resultaten der Analyse führt auch der quantitative Verlauf der glatten Reaction zu der Formel: $C_7H_4O_3PCl$.

Versuch: 24 g Salicylsäure
50 g Phosphortrichlorid.

	Berechnet	Gefunden
HCl	12.6	13.5
PCl_3-Ueberschuss	26.2	27.0
$C_7H_4O_3PCl$	35.2	32.3
Rückstand	—	1.0
	74.0	73.8
Verlust	—	0.2

Aus diesen Zahlen ergibt es sich, dass auf ein Molecül Salicylsäure ein Molecül Phosphortrichlorid in Reaction getreten ist, und zwar unter Abspaltung von zwei Molecülen Salzsäure. Die Reaction von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\ COOH\\[2]\ OH\end{cases} + PCl_3 = C_7H_4O_3PCl + 2HCl.$$

Die Ausbeute an dem Clorid $C_7H_4O_3PCl$ betrug 91.8 pct. der berechneten. Die neue Verbindung wird vorläufig als Salicylophosphorigsäuremonochlorid bezeichnet, ohne damit eine Ansicht über ihre Constitution aussprechen zu wollen.

a) Salicylophosphorigsäuremonochlorid, $C_7H_4O_3PCl$. Manchmal bleibt der neue Körper im Zustande der Ueberschmelzung, besonders wenn er noch geringe Verunreinigungen enthält. Das reine Chlorid schmilzt bei 36—37°, siedet unter etwa 11 mm Drnck constant bei 127°, ist leicht löslich in Chloroform und Benzol und riecht, wie viele Säurechloride, schwach nach Salzsäure, da es sich schon an feuchter Luft rasch zersetzt. Mit Wasser wird die Substanz unter starkem Zischen in Salicylsäure, Phosphorigsäure und Salzsäure zerlegt. Ein Versuch, das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, war erfolglos, da eine Zersetzung gegen 245° eintrat, indem der Körper unter Abgabe von Salzsäure allmählich verkohlte. Das Salicylophosphorigsäuremonochlorid addirt sehr leicht Chlor und Brom und setzt sich mit Phosphorpentachlorid um, unter Bildung von Phosphortrichlorid und einem Körper von der Zusammensetzung $C_7H_4O_3PCl_3$. Beim Erhitzen des Chlorids $C_7H_4O_3PCl$ mit Schwefelblumen habe ich keine Vereinigung der beiden Körper wahrnehmen können, sondern eine vollständige Zersetzung des Ersteren.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylophosphorigsäuremonochlorid.

Bringt man das feste Chlorid und Phosphorpentachlorid in äquimolecularem Mengenverhältniss zusammen, so tritt, unter freiwilliger Erwärmung und ohne Entwickelung von Salzsäure, eine Verflüssigung der beiden festen Körper ein. Die Einwirkung ist so heftig, dass das Phos-

phortrichlorid, welches eines der Reactionsproducte bildet, ins Sieden kommt. Man muss daher für gute Kühlung Sorge tragen. Nach beendeter Reaction wird die Reactionsmasse, welcher aus einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit besteht, im Vacuum rectificirt. Man erhält zwei Fractionen, einen bei 78° siedenden Teil, der aus reinem Phosphortrichlorid besteht, und einen, welcher unter etwa 11 mm Druck constant bei 168° siedet (Temperatur des Paraffinbades 190°). Die Analysen des bei 168° siedenden Teils haben nun gezeigt, dass der Substanz dieselbe Zusammensetzung zukommt, wie dem directen Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure. Das Chlorid o-$C_7H_4O_3PCl_3$[1]) ist also nach der Gleichung entstanden:

$$o\text{-}C_7H_4O_3PCl + PCl_5 = o\text{-}C_7H_4O_3PCl_3 + PCl_3.$$

1. 0.2261 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2551 CO_2 und 0.0340 H_2O.

2. 0.1649 g Substanz lieferten 0.1855 CO_2 und 0.0253 H_2O.

3. 0.2354 g Substanz mit Wasser zerlegt ergaben 0.3688 AgCl.

4. 0.2525 g Substanz ergaben 0.3959 AgCl.

5. 0.2415 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0971 $Mg_2P_2O_7$.

6. 0.2295 g Substanz ergaben 0.0922 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet auf		Gefunden					
$C_7H_4O_3PCl_3$		1	2	3	4	5	6
C	30.71	30.77	30.68	—	—	—	—
H	1.46	1.67	1.70	—	—	—	—
Cl	38.94	—	—	38.76	38.79	—	—
P	11.32	—	—	—	—	11.23	11.22
O	17.55	—	—	—	—	—	—
	99.99						

1) Ann. Chem. und Pharm. (1887) **239**, 316.

Die auffallend glatte Spaltung des Phosphorpentachlorids in Phosphortrichlorid und Chlor durch das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$, welches sich mit dem Chlor zu $C_7H_4O_3PCl_3$ verband, weist darauf hin, dass beim Ersetzen zweier Chloratome des Phosphortrichlorids durch das Salicylsäureradical $C_7H_4O_3$ die Anziehungsintensität des Phosphors gegen Chlor eine bedeutend grössere geworden ist; dass das Salicylophosphorigsäuremonochlorid eine weit grössere Neigung hat sich mit Chlor zu verbinden, wie das Phosphortrichlorid selber. Es folgte aus dem Verhalten des Chlorids $C_7H_4O_3PCl$ gegen Phosphorpentachlorid, dass vielleicht freies Chlor ebenso auf das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ zu wirken vermöge.

3. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf das Salicylophosphorigsäuremonochlorid.

Leitet man auf die Oberfläche des geschmolzenen oder festen Chlorids einen mit Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom, so wird, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und ohne irgend eine Gasentwickelung, das Chlor mit grosser Energie absorbirt. Die Reaction verläuft offenbar gemäss der Gleichung:

$$C_7H_4O_3PCl + Cl_2 = C_7H_4O_3PCl_3.$$

Es findet eine quantitative Absorption von Chlor statt, wie aus den beigefügten Zahlen hervorgeht.

Versuch. 19.0 g Chlorid absorbirten 6.7 g Chlor (berechnet 6.6 g).

Man setzt das Einleiten von Chlor so lange fort, bis das Product nicht mehr an Gewicht zunimmt. Hierauf wird es im Vacuum destillirt und man erhält, unter etwa 11 mm Druck, dasselbe constant bei 168° siedende Chlorid $C_7H_4O_3PCl_3$, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$, sowie von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure erhalten wurde.

0.3409 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.5325 AgCl.

	Berechnet für $C_7H_4O_3PCl_3$	Gefunden
Cl	38.94	38.64.

Ein Vergleich des Chlorids $C_7H_4O_3PCl_3$ aus $C_7H_4O_3PCl$ und Phosphorpentachlorid oder Chlor mit dem Chlorid $C_7H_4O_3PCl_3$ aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid ergab sehr nahe Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Substanzen.

	Ursprung.	Sdep. unter 11 mm	Spec. Gew.
I	$C_7H_4O_3PCl_3$ aus Salicylsäure und PCl_5	168° (190° Badtemperatur)	$d\,\frac{20}{4} = 1.55878$
II	$C_7H_4O_3PCl_3$ aus $C_7H_4O_3PCl$ und PCl_5	168° (190° Badtemperatur)	$d\,\frac{20}{4} = 1.55868$

Auch gegen Wasser scheinen sich beide Chloride ganz gleich zu verhalten. Löst man die Chloride I und II in wasserfreiem Benzol und setzt auf ein Molecül Chlorid je drei Molecüle Wasser zu dieser Lösung hinzu, so scheidet sich nach 24 Stunden die Säure $C_7H_4O_3P(OH)_3$ in reinem Zustande ab. Wie Anschütz und Moore[1]) gezeigt haben, gelang es ihnen nicht, aus dem Chlorid I unter Anwendung von überschüssigem Wasser die Säure $C_7H_4O_3P(OH)_3$ frei von Salicylsäure und Phosphorsäure zu gewinnen. Die aus dem Chlorid I auf die oben beschriebene Weise dargestellte Säure schmolz bei 140° und ergab bei der Analyse folgende Werte:

1. 0.1569 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2200 CO_2 und 0.0477 H_2O.

2. 0.1584 g Substanz lieferten 0.2231 CO_2 und 0.0487 H_2O.

1) Ann. Chem. und Pharm. (1887) **239**, 317.

3. 0.1368g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt ergaben 0.0686 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für	Gefunden		
$C_7H_7O_6P$	1	2	3
C 38.53	38.24	38.41	—
H 3.21	3.38	3.42	—
P 14.22	—	—	14.01
O 44.04	—	—	—
100.00			

Die aus dem Chlorid II dargestellte Säure schmolz bei 141—142° und ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1522 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2133 CO_2 und 0.0484 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_7O_6P$	
C 38.53	38.22
H 3.21	3.53

Sowohl der Bildung der Säure $C_7H_4O_3P(OH)_3$, wie auch der physikalischen Eigenschaften der Chloride I und II zufolge, darf man mit voller Sicherheit annehmen, dass letztere Verbindungen identisch sind.

Wie Chlor so addirt sich auch Brom glatt an das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$. Lässt man zu dem festen Chlorid mit Schwefelsäure getrocknetes Brom so lange tropfen, bis die entstehende Reactionsflüssigkeit, die sich anfangs sofort entfärbt, dauernd eine schwach rotgelbe Farbe annimmt, so wird, wie aus den beigefügten Zahlen hervorgeht, auf ein Molecül Chlorid genau ein Molecül Brom absorbirt.

Versuch I. 14.2 g Chlorid absorbirten 10.8 g Brom (berechnet 11.2 g).

Versuch II. 15 g Chlorid absorbirten 11.8 g Brom (berechnet 11.9 g).

Da kein Bromwasserstoff abgegeben wurde, so erfolgt die Reaction offenbar nach der Gleichung:

$$C_7H_4O_3PCl + Br_2 = C_7H_4O_3PClBr_2.$$

Bei dem Zusammentreffen von Brom mit dem Chlorid tritt starke Erwärmung und in Folge dessen Verflüssigung des Chlorids ein, und man muss daher während der Addition für gute Kühlung Sorge tragen. Nach Beendigung der Reaction wird die entstandene Flüssigkeit unter vermindertem Druck und Anwendung eines Graphitbades destillirt. Der Siedepunkt der neuen Verbindung, die eine schwere, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bildet, liegt unter etwa 12 mm Druck bei 185—188°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlenwerte:

1. 0.2438 g Substanz mit Bleichromat verbrannt ergaben 0.2057 CO_2 und 0.0279 H_2O.

2. 0.2454 g Substanz ergaben 0.2090 CO_2 und 0.0274 H_2O.

3. 0.3026 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt lieferten 0.4316 Chlor- und Bromsilber. 0.1509 g dieses Gemenges ergaben im Chlorstrom erhitzt 0.1250 AgCl.

4. 0.2278 g Substanz ergaben 0.0702 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für		Gefunden			
$C_7H_4O_3PClBr_2$		1	2	3	4
C	23.17	23.01	23.22	—	—
H	1.10	1.27	1.24	—	—
Cl	9.79	—	—	9.68	—
Br	44.14	—	—	43.99	—
P	8.55	—	—	—	8.60
O	13.24	—	—	—	—
	99.99				

Das specifische Gewicht des Chlorids $C_7H_4O_3PClBr_2$ ergab den Wert:

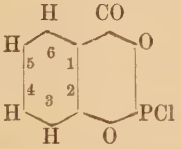
$$d\frac{20}{4} = 1.88522.$$

4. Ueber die Constitution des Salicylophosphorigsäuremonochlorids sowie einiger seiner Derivate.

Was nun die Constitution der Verbindung $C_7H_4O_3PCl$ betrifft, so können der Bildung, Umwandlung und Zersetzung desselben zufolge, nur zwei Formeln in Betracht kommen:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[2]O\end{cases}PCl. \qquad \text{II. } C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPO.\end{cases}$$

Nach Formel I ist die Verbindung ein Ortho-condensationsproduct, der zweiwertige Rest PCl verbindet den Carboxylsauerstoff der Salicylsäure mit dem Phenolsauerstoff, wodurch ein neuer aus sechs Atomen bestehender Ring gebildet wird.



Die Frage nach der Constitution des Chlorids $C_7H_4O_3PCl$ überträgt sich natürlich sowohl auf das Chlor- wie auch auf das Bromadditionsproduct. Ist die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[2]O\end{cases}PCl$$

für die aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid erhaltene Substanz richtig, so könnten daraus durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid resp. Chlor sowie Brom zwei isomere Chloride resp. Bromide entstehen:

$$\text{(a) } C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[2]O\end{cases}PCl_3 \qquad \text{(b) } C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPOCl_2\end{cases}$$

$$\text{(a')} C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[2]O\end{cases}PClBr_2 \qquad \text{(b')} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[2]OPOBr_2.\end{cases}$$

Die bis jetzt beobachteten Bildungsweisen des Körpers o-$C_7H_4O_3PCl_3$ resp. o-$C_7H_4O_3PClBr_2$, sowie ihr Verhalten gegen Wasser lassen sich mit beiden Formeln verstehen und es ist nicht undenkbar, dass durch Einwirkung von Chlor resp. Brom auf das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$, die Verbindungen a und a' zunächst entstehen, welche zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sein dürften, aber beim Erwärmen oder bei der Destillation in die Verbindungen b und b' übergehen.

Falls das Chlorid $C_7H_4O_3PCl_3$ nach der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]COCl \\ [2]OPOCl_2 \end{cases}$$

constituirt war, müsste es beim Behandeln mit Phenol ein Monophenyläther liefern. Hier war also eine Entscheidung durch das Experiment möglich. Das Chlorid wurde mit einem Ueberschuss von Phenol in einem Kölbchen am Rückflusskühler allmählich erwärmt. Bei etwa 100° wurde eine Salzsäureentwickelung bemerklich, welche bei 150° schliesslich aufhörte. Es hatten sich 3 g HCl entwickelt, während sich (auf ein Mol. HCl berechnet) nur 2.6 g HCl hätten entwickeln können. Die Reactionsmasse, welche eine gelbgefärbte Flüssigkeit bildete, wurde nun im Vacuum rectificirt. Nachdem das überschüssige Phenol übergegangen war, erhielt ich, nach mehreren Rectificationen, unter etwa 13 mm Druck eine bei 235° leidlich constant siedende Fraction, welche bei der Analyse folgende Werte ergab:

1. 0.2718 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.4718 CO_2 und 0.0727 H_2O.

2. 0.2536 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt lieferten 0.2187 AgCl und 0.0855 $Mg_2P_2O_7$.

3. 0.2830 g Substanz lieferten 0.2482 AgCl und 0.0937 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{13}H_9O_4PCl_2$		Gefunden		
		1	2	3
C	47.13	47.33	—	—
H	2.72	2.97	—	—
Cl	21.45	—	21.33	21.73
P	9.36	—	9.42	9.25
O	19.33	—	—	—
	99.99			

Aus diesen Zahlen ergibt es sich, dass auf ein Molecül $C_7H_4O_3PCl_3$ nur ein Molecül Phenol in Reaction getreten ist, und zwar unter Abspaltung von einem Molecül Salzsäure. Demnach liess die Reaction sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_4O_3PCl + C_6H_5OH = C_{13}H_9O_4PCl_2 + HCl.$$

Der neue Aether, welchen ich immer in schlechter Ausbeute erhalten habe, stellt eine schwere Flüssigkeit dar und wird durch Kochen mit Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure, Phenol und Salicylsäure zerlegt. Falls der Körper $C_{13}H_9O_4PCl_2$ als $POCl_2$-Verbindung des Salols:

$$C_6H_5 \begin{cases} [1]COOC_6H_5 \\ [2]OPOCl_2 \end{cases}$$

anzusehen war, hätte man erwarten sollen, dass bei der Behandlung mit Methylalkohol Salol entstände oder dessen Methyläther, da Salol sich aus Methylalkohol unverändert umkrystallisiren lässt. Mit wasserfreiem Methylalkohol erwärmt, lieferte die Verbindung $C_{13}H_9O_4PCl_2$ jedoch Salzsäure, Phosphorsäure, Phenol, Salicylsäure und Salicylsäuremethyläther.

Nun war es allerdings denkbar, dass der $POCl_2$-Rest möglicher Weise die Eigenschaften der $C_6H_5CO_2$-Gruppe modificirt und sie durch Methylalkohol leichter angreifbar macht, als dies bei Salol selbst der Fall ist. Ich beschloss daher einen anderen Weg einzuschlagen um zu einer Ent-

scheidung zu gelangen, indem ich vom Salol ausgehend die Verbindung:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]COOC_6H_5 \\ [2]OPOCl_2 \end{cases}$$

darzustellen versuchte und zwar durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salol, etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]COOC_6H_5 \\ [2]OH \end{cases} + POCl_3 + C_6H_4 \begin{cases} [1]COOC_6H_5 \\ [2]OPOCl_2 \end{cases} + HCl.$$

Zu dem Zwecke wurden Phosphoroxychlorid und Salol in äquimolecularem Mengenverhältniss vermischt. Auffallender Weise reagirten die Substanzen gar nicht aufeinander, selbst als sie im Kölbchen am Rückflusskühler bis auf 175° erhitzt wurden. Hierauf wurden beide Substanzen im zugeschmolzenen Rohr im Schiesskasten bis auf 170—180° eine Stunde erhitzt. Erst bei dieser Temperatur erfolgt die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salol. Nach dem Erkalten des Rohrs machte sich beim Aufschmelzen ein beträchtlicher Druck bemerklich, indem viel Salzsäure entwich. Dies Erhitzen, Erkalten und Aufschmelzen des Rohrs wurde nun so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr abgegeben wurde. Beim Rectificiren des Röhreninhalts, welcher eine rothe Flüssigkeit bildete, habe ich keine einheitliche Substanz isoliren können. Mehrere Fractionen, die erhalten wurden, bewiesen, dass die Reaction nicht so einfach vor sich gegangen war, wie die oben angegebene Gleichung andeutet. Eine relativ sehr kleine Fraction, die zwar keineswegs constant siedete, zeigte einen Siedepunkt nahe dem der Verbindung $C_{13}H_9O_4PCl_2$. Eine Chlorbestimmung dieser Substanz ergab Folgendes:

0.2424 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt lieferten 0.1948 AgCl.

Berechnet auf $C_{13}H_9O_4PCl_2$	Gefunden
Cl 21.45	19.88.

Auf eine vollständige Analyse musste ich jedoch Verzicht leisten, denn die Substanz war in zu geringer Menge entstanden. Da nur ein glatter Verlauf der Reaction einen Rückblick auf die Constitution $C_{13}H_9O_4PCl_2$ erlaubt hätte, so habe ich mich nach den geschilderten Misserfolgen nicht mit der genannten Substanz beschäftigt. Wenn auch vieles für die zuerst von Anschütz[1]) dem Chlorid $C_7H_4O_3PCl_3$ zugeschriebene Constitutionsformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]COCl \\ [2]OPOCl_2, \end{cases}$$

die auch ich für die wahrscheinlichere zu halten geneigt bin, spricht, so habe ich doch keine Reactionen auffinden können, welche die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]COO \diagdown PCl_3 \\ [2]O \diagup \end{cases}$$

ausschliessen.

Um zu einer näheren Kenntniss der Constitution des Chlorids $C_7H_4O_3PCl$ zu gelangen, habe ich zwei Wege eingeschlagen, nämlich das Verhalten desselben gegen Zinkäthyl und Natriummethylat, deren Besprechung zunächst mitgeteilt werden soll.

Die Zinkalkyle sind bekanntlich sehr reactionsfähig und setzen sich sowohl mit den Chloriden der Metalloide wie Schwermetalle leicht um, unter Bildung von Chlorzink und alkylirten Metallen und Metalloiden. So entsteht, wie Hofmann[2]) gezeigt hat, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphortrichlorid, das Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3$.

Es fragte sich nun, ob man nach Vertretung zweier Chloratome des Phosphortrichlorids durch das Radical $C_7H_4O_3$ das übrige Chloratom durch eine Aethylgruppe ersetzen könnte, und zwar durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$. Auf diese Weise bekäme man

1) Ann. Chem. und Pharm. (1885), **228**, 308.

2) Ann. Chem. und Pharm. (1857), **104**, 7.

vielleicht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_4O_3PC_2H_5$, welche, beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien, Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$ liefern sollte. Verliefe die Reaction im angedeuteten Sinne, so wäre es bewiesen, dass das Chlor in dem Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ mit Phosphor verbunden ist.

Die zu dem Versuch nötige Menge Zinkäthyl stellte ich nach dem Verfahren von Beilstein und Alexejew[1]) dar. Nach Hofmann ist die Reaction zwischen Zinkäthyl und Phosphortrichlorid eine äusserst heftige und wird bisweilen sogar von Explosionen begleitet. Um solche Unannehmlichkeiten möglichst zu vermeiden, wurde der Versuch im Kohlensäurestrom in folgender Art ausgeführt. Eine ätherische Lösung des Chlorids $C_7H_4O_3PCl$ wurde mittelst eines kleinen Tropfapparats langsam zu dem mit Aether verdünnten Zinkäthyl eintropfen lassen. Beim Zusammentreffen des Chlorids mit dem Zinkäthyl war die Einwirkung kaum wahrzunehmen. Nur einmal geriet der Aether ins Sieden. Etwa ein Molecül des Chlorids wurde zu einem Molecül des Zinkäthyls hinzugefügt. Nach beendeter Reaction bestand die Reactionsmasse aus zwei Schichten, eine schwere, hellgelb gefärbte dicke Flüssigkeit, auf welcher eine durchsichtige, kaum gefärbte, bewegliche Flüssigkeit schwamm. Erstere wurde allmählich fest und alsdann die obere Schicht abgegossen, um nach Verdunsten des Aethers im Vacuum rectificirt zu werden. Nachdem der Aether verdunstet war, trat eine heftige Reaction im Destillirkölbchen ein, indem der Inhalt desselben überschäumte und zwar unter einer plötzlichen Temperaturerhöhung von etwa 120°. Die Masse war ganz dunkel geworden und roch stark nach Phosphin. Der feste Teil des Reactionsproducts von Zinkäthyl auf das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ wurde zunächst aus dem Gefäss herausgenommen und an

1) Bulletin de la Société chimique de Paris **2**, 51.

der Luft liegen gelassen. Die Substanz zerfiel allmählich in ein gelbgefärbtes, krystallinisches Pulver, welches in Aether, Benzol, Alkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff vollständig unlöslich war. In Alkalien löste es sich zu einer rötlichgelb gefärbten Flüssigkeit, die einen äusserst widerlichen Geruch der Phosphine besass. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung wurde kein Niederschlag erzeugt, wohl aber verschwand der Phosphingeruch. Demnach wurde die Substanz beim Auflösen in Alkalien verändert. Eine vorläufige Chlorbestimmung des durch Aether und Benzol ausgewaschenen, gelben Pulvers ergab Werte, die auf eine Verbindung von einem Molecül des $C_7H_4O_3PCl$ mit zwei Molecülen Zinkäthyl am besten stimmten.

1. 0.1776 g Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 270° erhitzt lieferten 0.0530 AgCl.

2. 0,1777 g Substanz lieferten 0.0540 AgCl.

Berechnet auf	Gefunden	
$C_7H_4O_3PCl + 2Zn(C_2H_5)_2$	1	2
Cl 7.91	7.38	7.51.

Das gelbe Pulver, mit festem Kali und wenig Wasser behandelt, lieferte ein rotgefärbtes, stark nach Phosphin riechendes Oel, welches jedoch nur in sehr kleinen Mengen entstand. Ein Versuch das Oel zu destilliren misslang. Wegen dieses ungünstigen Resultats sah ich von einer weiteren Bearbeitung dieser Reaction ab und wandte mich zu dem Verhalten des Natriummethylats gegen das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$.

War es mir möglich, in der Verbindung $C_7H_4O_3PCl$ das Chloratom durch die Methoxylgruppe CH_3O zu ersetzen, so hoffte ich, bei richtig gewählten Versuchsbedingungen zu der Methylphosphorigsäure $CH_3OP(OH)_2$ zu gelangen. Das Natriummethylat wurde durch Eintragen von Natriumdraht in absoluten Methylalkohol und Erhitzen des entstandenen Products im Wasserstoffstrom bis auf 180° bereitet. Eine ätherische Lösung des Chlorids

$C_7H_4O_3PCl$ (1 Mol.) wurde zu dem Methylat (1 Mol.) langsam eintropfen lassen. Die Reaction war eine sehr heftige, so dass das Reactionsgefäss abgekühlt werden musste. Jedoch geriet der Aether ins Sieden und dabei machte sich bald ein unausstehlicher Geruch der Phosphine bemerklich. Nachdem alles Chlorid hinzugefügt war, hatte sich eine beträchtliche Menge NaCl abgeschieden. Vom letzteren wurde die ätherische Lösung abfiltrirt, der Aether im Vacuum verjagt und das hinterbliebene Product zu destilliren versucht. Unter etwa 12 mm Druck gingen bei 95—100° wenige Tropfen eines farblosen Oels über, welches sich als Salicylsäuremethyläther erwies. Der nicht weiter ohne Zersetzung destillirbare Rückstand wurde mit Wasser versetzt, die wässerige Lösung von der abgeschiedenen Salicylsäure filtrirt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Ein Versuch, das etwaige Vorhandensein von Methylphosphorigsäure nachzuweisen, ergab keine Spur derselben. Die Einwirkung von Natriummethylat auf das Salicylophosphorigsäuremonochlorid war demnach nicht einfach verlaufen, jedoch spricht die Entstehung von flüchtigen nach Phosphin riechenden Verbindungen, sowohl in dieser wie auch in der vorhergehenden Reaction, dafür, dass das Chlor in dem Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ mit dem Phosphor in Verbindung stehe.

5. Schlussbetrachtungen.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, die erhaltenen Resultate vorliegender Arbeit kurz zusammenzufassen.

Im ersten Teil habe ich mich damit beschäftigt, Phenoxylderivate des Phosphorpentachlorids darzustellen und zwar ist dies Ziel auf indirectem Wege erreicht worden. Ich habe gezeigt, dass man bei der Behandlung der Phenylderivate des Phosphortrichlorids mit Chlor zu den Verbindungen:

$C_6H_5O\ PCl_4$,
$(C_6H_5O)_2PCl_3$,
$(C_6H_5O)_3PCl_2$

gelangen kann. Ein besonderes theoretisches Interesse beansprucht die Gewinnung des Tetrachlorids $C_6H_5OPCl_4$, denn letztere Verbindung stellt sehr wahrscheinlich das erste Product der directen Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol dar. Solche Phenoxylderivate des Phosphorpentachlorids, welche eine eigene Körperklasse bilden, waren vor meiner Arbeit ganz unbekannt.

Ferner ist das Verhalten der Phenoxylabkömmlinge des Phosphortrichlorids gegen Brom sowie gegen Schwefel studirt worden, mit dem Ergebniss, dass Brom leicht, Schwefel dagegen nur beim Erhitzen addirt wird.

Vor Kurzem war zum ersten Male die Reactionsweise von Phosphorpentachlorid auf eine beschriebene aromatische Oxycarbonsäure bis zu einem gewissen Grade klargelegt worden, nämlich auf Salicylsäure.[1]) Um auch hierbei die Reaction in zwei Teile zu zerlegen, liess ich zunächst Phosphortrichlorid auf Salicylsäure einwirken und auf das so gewonnene Product Chlor. Diese Reactionen bilden den Hauptinhalt des zweiten Teils meiner Arbeit.

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure entsteht eine neue und recht interessante Verbindung, allem Anscheine nach ein Orthocondensationsproduct. Dieses addirt, analog den Phenoxylderivaten des Phosphortrichlorids, sehr leicht Chlor sowie Brom und geht dabei in der That in das erste Product der directen Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure über.

Ferner sind mehrere Versuche angestellt worden zur Feststellung der Constitution der Salicylsäureabkömmlinge des Phosphortrichlorids sowie des Phosphorpentachlorids, allein wegen der grossen Schwierigkeiten, welche sich ent-

1) Ann. Chem. und Pharm. (1885) **239**, 316.

gegengestellt haben, bin ich zu einem wirklich positiven Beweis leider nicht gekommen.

Vorliegende Arbeit wurde auf der Kgl. Rhein. Friedr.-Wilh.-Universität zu Bonn im Wintersemester 1886/87 begonnen und im Sommersemester 1887 beendet.

An dieser Stelle erlaube ich mir Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, für mannigfache Anregung und Förderung meiner Studien den herzlichsten Dank auszusprechen.